

О.С. Худоярова, Д.І. Крикливий, Ю.О. Поліщук

## Комплексна переробка алуніт-фосфатних систем

*Вінницький державний педагогічний університет ім. Михайла Коцюбинського,  
в. Острозького, 32, м. Вінниця, 21000*

Досліджено переробку алуніт-фосфатних систем газовідновним методом. Встановлено, що внаслідок переробки одержують з газової фази сульфід фосфору, з твердої фази – алюмінати лужних та лужноземельних металів, з яких можна одержати глинозем або глиноземні цементі і сульфат калію.

**Ключові слова:** переробка, алуніт-фосфатні системи, газовідновний метод, газова фаза, тверда фаза, глинозем, цемент, алюмінати, сульфат калію, сульфід фосфору.

*Стаття постуила до редакції 03.06.2011; прийнята до друку 15.12.2011.*

### Вступ

Аналіз хіміко-мінералогічних і технологічних характеристик фосфатних і сульфатних руд, пошукові дослідження тощо вказують на доцільність сумісної переробки цих руд термічним шляхом у присутності відновника [1 - 4].

Відомі поклади алунітів в Росії, Азербайджані, Україні, США, Китаї, Австралії, Мексиці, Ірані. В Україні поклади алунітів представлені двома родовищами: Берегівським (51,4 млн.т.) та Біганським (290,3 млн.т.) на Закарпатті [2, 3, 5].

В Україні на даний час відсутні родовища високоякісної фосфатної сировини і це зумовлює економічну залежність нашої країни від імпорту сировини. Розвідані запаси фосфоровмісних руд України складають в перерахунку на  $P_2O_5$  приблизно 3,9 млрд.т. Низький вміст  $P_2O_5$  дозволяє віднести вітчизняну фосфатну сировину до забалансової [6]. У зв'язку з цим виникає необхідність пошуку нових підходів до технології переробки власної сировини, які б враховували сучасні вимоги.

Існує два методи термічної переробки фосфатної сировини – електротермічний [7] та газовідновний [8]. В першому методі фосфатну сировину відновлюють коксом при 1450 - 1600°, в другому – природним газом при 1100 - 1300°. В обох методах для зв'язування оксидів основного характеру застосовують флюсуючі добавки –  $SiO_2$  [9],  $Al_2O_3$  [10] та алюмосилікати [11]. Введення таких добавок до забалансових фосфоритів у співвідношенні  $CaO:SiO_2, Al_2O_3 = 1:1\div 3$  зменшує концентрацію  $P_2O_5$  у фосфатних шихтах, що веде до значних втрат сировини та зменшення продуктивності реактора. Крім того, відомі методи не вирішують питань комплексної переробки сировинних матеріалів і

характеризуються наявністю значних кількостей твердофазних відходів.

Ми провели дослідження по відновленню трикальцій фосфату в присутності алунітів. Заміна оксидозв'язуючих добавок алунітами може вирішити питання комплексного використання всіх сировинних компонентів. В газовій фазі можливе утворення сульфідів фосфору, в твердій фазі – алюмінатів лужних і лужноземельних металів, які можуть бути перероблені на сульфат калію, глинозем чи глиноземні цементі за відомими технологіями [5].

Одержання сульфідів фосфору із фосфату кальцію в присутності сульфатів калію, алюмінію і алюмокалієвих галунів, може відкрити шлях до залучення у виробництво забалансової фосфатної сировини та природних алунітів.

### I. Методика експерименту та обговорення результатів

З метою визначення можливості комплексної переробки фосфатів кальцію природним газом в присутності сульфатвмісних солей проведено дослідження відновлення  $Ca_3(PO_4)_2$  метаном в присутності сульфату калію, алюмінію та алюмокалієвих галунів. В якості оксидозв'язуючої добавки ми брали оксид алюмінію.

Для розглянутих реакцій знаходили залежність зміни енергії Гіббса від температури.

Вихідні дані та методика розрахунків були взяті з джерел [12, 13]. При цьому використовувались термодинамічні рівняння, в яких враховувалась зміна зазначених вище параметрів від температурного режиму проведення процесів. Розрахунок значень енергії Гіббса проводили за рівнянням:

$$\Delta G^{\circ}_T = H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} + \sum [n_i(H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298})_i] - T [\sum n_i(S^{\circ}_T - S^{\circ}_{298})_i],$$

де  $\sum [n_i(H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298})_i]$ ,  $\sum [n_i(S^{\circ}_T - S^{\circ}_{298})_i]$  – алгебраїчні суми добуток високотемпературних складових відповідно ентальпії та ентропії і

стехіометричних коефіцієнтів  $n_i$  для всіх речовин, які приймають участь у реакції.

Розрахунок проводився для наступних сумарних рівнянь реакцій:

- 5K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+20CH<sub>4</sub>=1/2P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+10KAlO<sub>2</sub>+20CO+40H<sub>2</sub> (1)
- 3/2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+9/2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+19/2CH<sub>4</sub>=1/2P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+3/2KAlO<sub>2</sub>+19/2CO+19H<sub>2</sub> (2)
- 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+14CH<sub>4</sub>=P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+6KAlO<sub>2</sub>+14CO+28H<sub>2</sub> (3)
- 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11CH<sub>4</sub>=2PS+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+4KAlO<sub>2</sub>+11CO+22H<sub>2</sub> (4)
- 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11CH<sub>4</sub>=P<sub>2</sub>+S<sub>2</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+4KAlO<sub>2</sub>+11CO+22H<sub>2</sub> (5)
- 5/3Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+4/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+20CH<sub>4</sub>=1/2P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+20CO+40H<sub>2</sub> (6)
- 1/2Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+5/2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+19/2CH<sub>4</sub>=1/2P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+19/2CO+19H<sub>2</sub> (7)
- Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+14CH<sub>4</sub>=P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+14CO+28H<sub>2</sub> (8)
- 2/3Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+7/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11CH<sub>4</sub>=2PS+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+11CO+22H<sub>2</sub> (9)
- 2/3Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+7/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11CH<sub>4</sub>=P<sub>2</sub>+S<sub>2</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+11CO+22H<sub>2</sub> (10)
- 5/2KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+20CH<sub>4</sub>=1/2P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+5/2KAlO<sub>2</sub>+20CO+40H<sub>2</sub> (11)
- 3/4KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+19/2CH<sub>4</sub>=1/2P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+3/4KAlO<sub>2</sub>+19/2CO+19H<sub>2</sub> (12)
- 3/2KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+14CH<sub>4</sub>=P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+3/2KAlO<sub>2</sub>+14CO+28H<sub>2</sub> (13)
- KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11CH<sub>4</sub>=2PS+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+KAlO<sub>2</sub>+11CO+22H<sub>2</sub> (14)
- KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11CH<sub>4</sub>=P<sub>2</sub>+S<sub>2</sub>+3Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+KAlO<sub>2</sub>+11CO+22H<sub>2</sub> (15)

Аналіз термодинамічних параметрів окремих реакцій відновлення фосфат-сульфатних систем, які можуть протікати в системі фосфат – сульфат – глинозем – відновник показав, що найбільш ймовірними і доцільними є реакції 6 та 11 з утворенням пентасульфиду фосфору, водню і оксиду вуглецю. Це підтверджується відповідними значеннями енергії Гіббса цих реакцій (рис. 1).

Проте, на основі одержаних термодинамічних даних лише окремих реакцій не можна зробити

висновок про особливості хімічної взаємодії компонентів у реагуючій системі. На практиці при відновленні системи фосфат – сульфат – глинозем – відновник можуть проходити одночасно, як паралельні так і послідовні реакції. Метою даних досліджень є повний термодинамічний аналіз рівноважних складів продуктів досліджуваної системи.

Проведено розрахунок рівноважного складу продуктів реагуючої системи фосфат – сульфат –

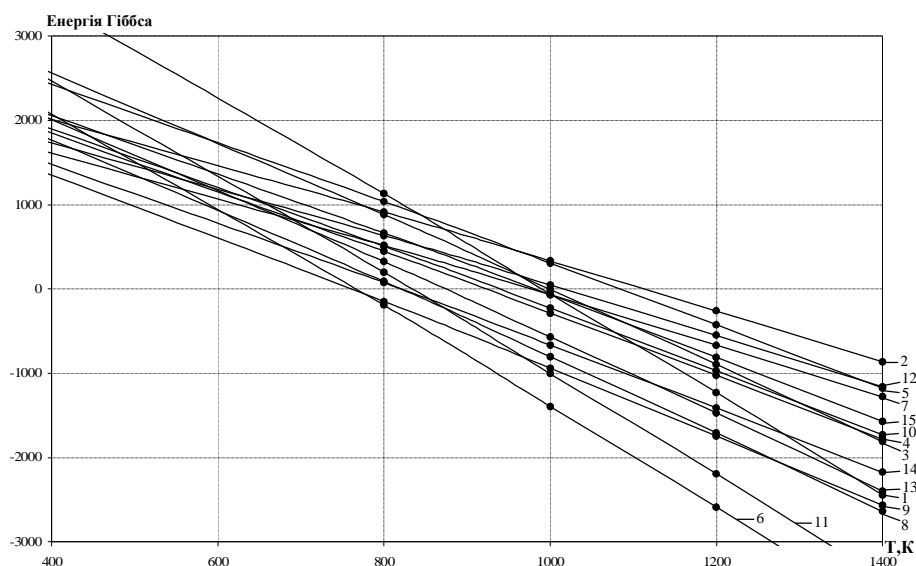


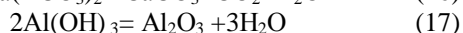
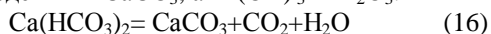
Рис. 1. Залежність енергії Гіббса від температури в досліджуваних системах (нумерація кривих відповідає нумерації рівнянь в тексті).

глинозем – відновник в інтервалі температур 800 ÷ 1400 К при тиску  $1,015 \cdot 10^5$  Па і вихідних співвідношеннях компонентів, що відповідають рівнянням реакцій 1 – 15.

Аналіз одержаних даних показує, що в інтервалі температур 800 ÷ 1200 К основними компонентами газової фази є:  $P_2S_3$ ,  $P_4S_3$ ,  $P_4S_{10}$ ,  $H_2$ ,  $CO$  для реакцій 1 - 4, 6 - 9, 11 - 14 та  $P_2$ ,  $S_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  для реакцій 5, 10 і 15.

Концентрація всіх газових продуктів суттєво зростає до 1000 К, після чого цей ріст припиняється. Це підтверджує той факт, що в інтервалі температур 800 ÷ 1000 К в основному і завершується процес одержання  $P_4S_{10}$ . Однак, можна стверджувати, що після 1100 К починає переважати над  $P_4S_{10}$  утворення елементних фосфору і сірки.

Кінцевим продуктом процесу є утворення в твердій фазі алюмініатів лужних та лужноземельних металів  $KAlO_2$  і  $Ca(AlO_2)_2$  та надлишку  $Al_2O_3$ . Такі продукти можуть бути перероблені з одержанням  $Al_2O_3$  в твердій фазі та в розчинах алюмініатів лужних і лужноземельних металів. Одержаний глинозем може бути повернутий в процес, а вилужений розчин доцільно піддати карбонізації. В процесі взаємодії алюмініатів з вуглекислим газом в осад випадає  $Al(OH)_3$ . В розчині одержуються  $K_2CO_3$  і  $Ca(HCO_3)_2$ . Останні можуть бути розділені при нагріванні до 100°. При цьому гідрокарбонат кальцію буде переведеним в  $CaCO_3$ , а  $Al(OH)_3$  в  $Al_2O_3$ :



Таким чином кінцевим продуктом переробки алуніт-фосфатних систем є  $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$  і сульфід фосфору. Одержані осади  $CaCO_3$  і глинозему можуть бути використані в технології

в'язучих речовин – глиноземних цементів.

## Висновки

Аналіз термодинамічних та кінетичних розрахунків підтверджує доцільність застосування у якості флюсоуючої добавки сульфатів калію, алюмінію, зв'язувальної – глинозему, а у якості відновника – метану, що в сукупності призводить як до зниження температури процесу відновлення алуніт-фосфатних систем, так і до підвищення економічної доцільності ведення процесу.

Заміна діоксиду кремнію та алюміній оксиду на алуніти в технології переробки забалансової фосфатної сировини дає можливість провести комплексну переробку сировинних матеріалів та спрощує саму технологію переробки. З газової фази відновного процесу конденсуються сульфід фосфору, які можна розділити ректифікацією. З твердої фази одержують глинозем або глиноземний цемент та солі лужних металів.

Таким чином, відновлення фосфатної сировини України в присутності сульфатів має значну перспективу для багатьох галузей народного господарства, оскільки розв'язує важливу проблему одержання саме сульфідів фосфору, які доводиться в даний час імпортувати із-за кордону.

*Худоярова О.С.* – старший викладач кафедри хімії;  
*Крикливий Д.І.* – доктор технічних наук, професор;  
*Поліщук Ю.О.* – асистент.

- [1] D.N. Kovalenko, V.G. Semenov. Fosfority Ukrainy (Naukova dumka, Kiev, 1964).
- [2] Ju.A. Leje. Alunity Zakarpat'ja (Nedra, Moskva, 1971).
- [3] A.D. Biba, I.V. Matjash, E.G. Ivanova. Himicheskaja tehnologija 1, (1989).
- [4] Ju.N. Sen'kovskij, V.V. Glushkov, A.Ju. Sen'kovskij. Fosfority Zapada Ukrainy. K.: Naukova dumka, 132 s. (1989).
- [5] M.E. Pozin. Tehnologija mineral'nyh solej. L.: Himija, 768 s. (1979).
- [6] V.T. Javors'kij, O.V. Koval'chuk. Himichna promislovist' Ukraïni, 1, 7 (1998).
- [7] V.A. Ershov, S.D. Pimenov. Jelektrotermija fosfora (Himija, Leningrad, 1996).
- [8] D.I. Kriklyvij. Novye tehničeskie reshenija v proizvodstve fosfora pri vosstanovlenii fosfatnogo syr'ja prirodnyim gazom.– Diss. dok.teh. nauk. (Har'kov, 1993).
- [9] A.I. Klimovich, D.I. Kriklyvij. Izvestija vuzov: Himija i him. tehnolog. 10, 1444 (1970).
- [10] A.I. Klimovich, D.I. Kriklyvij. V kn.: Issledovanija v oblasti neorganicheskoj tehnologii (soli, okisly, kisloty) (Nauka, 1972).
- [11] A.N. Kurtinin, A.I. Klimovich, D.I. Kriklyvij. Dep. V NIITJeHIM (Cherkassy, 1976).
- [12] V.A. Kireev. Metody praktičeskijh raschetov termodinamiki himičeskijh reakcij. 2–e izd., pererob. i dop. (Himija, Moskva, 1975).
- [13] V.A. Rjabin. Termodinamičeskie svojstva veshhestv. Spravochnik (Himija, Leningrad, 1977).

O.S. Khudoyarova, D.I. Kryklyvyu, Y.O. Polishchuk

## **The Complex Processing of Alunite Phosphate Systems**

*Vinnitsya State Pedagogical University named after M. Kotsiubynskiy  
Ostrozko St. 32, Vinnitsya, Ukraine, 21000.*

The processing of alunite phosphate systems has been investigated by gas-recovering method. It has been ascertained that on account of processing in gas phase sulfides of phosphorus are obtained. In solid phase aluminates of alkaline metals and alkaline soil metals are obtained, which are used for getting of alumina or alumina cements and potassium sulfate.